

(51)Int.Cl.	発明記号	FI	
G 0 3 G	3 6 5	G 0 3 G	9/08 3 6 5
			9/087 3 8 1

請求項の数 7 (全 20 頁)

(21) 出版番号	特選平10-24852	(73) 特許権者	000005496 富士ゼロックス株式会社
(22) 出版日	平成10年9月3日(1998.9.3)	(72) 発明者	石山 孝雄 東京都港区赤坂二丁目17番22号
(65) 公開番号	特開2000-81721(P2000-81721A)		富士ゼ 神奈川県南足柄市竹松1600番地
(43) 公開日	平成12年3月21日(2000.3.21)		富士ゼ ロックス株式会社内
審査請求日	平成11年9月13日(1999.9.13)	(72) 発明者	丹澤 亨 神奈川県南足柄市竹松1600番地
			富士ゼ ロックス株式会社内
		(72) 発明者	江口 敦彦 神奈川県南足柄市竹松1600番地
			富士ゼ ロックス株式会社内
		(74) 代理人	100075258 弁理士 吉田 研二 (外2名)
		審査官	菅野 芳男

54) (発明の名称) 電荷現像用トナー及びその製造方法、現像剤、並びに画像形成方法

1

57) 【特許請求の範囲】  
 【請求項1】 着色及び結着剤を含有する静電荷現  
 用剤用トナーにおいて、動的粘弾性測定より求めた緩和時  
 間  $\tau_1 = 10 \times D$  (D: 定着時の加熱時間) における後  
 方弾性率  $G'(\omega)$  が  $2.0 \times 10^2 \sim 3.0 \times 10^3$  Pa の範囲にあ  
 り、かつ貯留弾  $G'(\omega)$  が  $10 \sim 50$  mPa であることを特徴とする静  
 電荷現用剤用トナー。

【雨水系第2】 着色剤及び結着樹脂を含有する静電荷現用トナーにおいて、動的粘弾性測定より求めた緩和時間  $t_0$  (1 sec) における緩和弾性率  $G(t=0.01)$  が  $2.0 \times 10^3 \sim 3.0 \times 10^4$  Pa にあり、かつ遅緩和弾性率  $G(t=0.0)$  と緩和時間  $t_0$  (sec) における緩和弾性率  $G(t=0.1)$  の比  $G(t_0)/G(t=0.1)$  が  $1.0 \sim 18.0$  である。かつ貯留弾性が  $10 \sim 50$  mPaH である。このことを

【請求項3】 前記静電荷現象用トナーに陰型剤を配合してなることを特徴とする請求項1又は2記載の静電荷現象用トナー。

【請求項4】  $1\mu\text{m}$ 以下の樹脂微粒子を分散した樹脂微粒子分散液、及び着色剤粒子を含有し、樹脂微粒子分散液、及び着色剤粒子の濃度を調整して形成した、着色樹脂微粒子のガラス転移温度以上の温度で加熱して融合・合一する樹脂現像用トナーの製造方法において、前記着色樹脂として、数値が $0.50\sim 0.90$ の $\text{OH}$ を有する樹脂性樹脂微粒子を $0.4\sim 10$ 重量部の範囲で含有してなるものを使用することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の樹脂現像用トナーの製造方法。

【請求項5】 前記凝集粒子分散液を形成した後、雌型粒子分散液及び／又は表面修飾のための樹脂微粒子を

分散させた樹脂微粒子分散液を添加・混合し、前記陽極粒子表面上に前記粒子を付着させ、次いで、前記陽極粒子中の樹脂微粒子及び前記表面修飾用樹脂微粒子のガラス転移点以上の温度に加熱して融合・合一することを特徴とする請求項4に記載の静電荷現象用トナーの製造方法。

【請求項6】 キャリアとトナールとを含有する静電荷現像剤において、前記トナールが請求項1～3のいずれか1項に記載の静電荷現像剤用トナールであることを特徴とする静電荷現像剤用現像剤。

【請求項7】 静電荷像担持体上に静電荷像を形成する工程、現像液担持体上の現像剤で前記静電荷像を現像し、及び前記トナー画像を転写する工程を含む画像形成方法において、前記トナー画像を転写する工程を含む画像形成方法であることと特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【發明の属する技術分野】本發明は、電子写真法、静電記録法等により形成される静電潜像を現像剤で現像するときに用いる静電潜現像用トナー及びその製造方法、現像剤、並びに画像形成方法に関する。

【0002】電子写真法など静電荷像を呈し画像情報  
【進歩的技術】電子写真法などは、現在様々な分野で利用されている。電子写真法では帯電、露光工程により感光体上に静電荷像を形成し、トナーを含む現像剤で静電荷像を現像し、転写、定着工程を経て可視化される。

【0003】ここで用いられる現象においては、トナーとキ  
シリリオリシリオリからなる2成分現像剤と、磁性トナー又は非磁性  
トナーを単独で用いる1成分現像剤とは知られる。帯電  
トナーの製造では、通常、際可望性現像剤を着色剤、帯電  
剤、溶剤、ワックなどとの複合剤とすることで溶融塗膜、冷却  
された後、微粉砕・分選する隠微粉砕法が一般的に採用さ  
れている。これらトナーは、必要に応じて流動性やシリ  
リオリシリオリ性を改善するために無機顔料や有機顔料の微粒子をナ  
ノ粒子表面上に添加することもある。これらの微粒子の添  
加により、かなぐれずれたトナーを製造できるが、次のよ  
うないくつかの欠点がある。

[illegible]

成分現像剤では前記微粉がキャリア表面に固着し、現像剤の帯電劣化を加速したり、1成分現像剤では粒度分布が拡大してトナー飛散を生じたり、トナー形状の変化により現像性を低下させ、画質の劣化を生ずるという問題があった。

【0005】また、これら粉砕法によるトナーにワックスメタスなタイプの隔壁を多数に内添しても、無隔壁型樹脂との相溶性を考慮しては、トナー表面への隔壁剤の露出が抑えられる割合はせいぜい5%程度に過ぎない。特に、トナーに配合される隔壁剤が熱安定性が高いものである場合には、トナーの焼成時に隔壁剤がトナー成分によりトナーの揮発性が増し、やがて粉砕される。煤になった樹脂と、ガリエチレンのような融いワックスとよく混ざりあう。トナー表面にガリエチレンの露出が多くなる。これは定着時の隔壁性を低減する原因となる。トナー中の隔壁剤のガリエチレンの揮発力では現状ロール、感光体、キヤノン型トナーなどの表面に容易に移行して、それらを汚染し、隔壁性を低下させることになる。

【0006】さらに、トナー形状が不定型であることに  
よって、流動性助剤を添加しても十分な流動性を確保できな  
いことがあり、機内の機材の断り断れによりトナー表面  
の微粒子がトナー山部分に移動して遠隔的にトナーの流  
動性を低下させたり、流動性助剤がトナー内部に埋没し、  
現像性、転写性、クリーニング性を悪化する。また、  
リリーニング工程で回収されたトナーを再び現像機に戻  
して使用すると、さらに画質が低下する。これらを防ぐ  
ために、さらに流動性助剤を増加すると感光体上に黒点  
が堆生したり、流動性助剤粒子が飛散するという問題が  
生ずる。

【0000】近、トナー形状及び構造を積極的に、特開公報63-282752号公報、特開公報6-250439号公報には乳化重合製法、特開公報6-250439号公報には乳化重合製法が提案され、他方溶媒に着色剤を分散した着色剤分散液を作成し、これらを混合してトナーを形成する方法である。この方法は、形状・合・合させるトナーの製造方法である。この方法は、粉末の程度制御も、荷電性、耐久性の改良を図ることができ、トナーの内部構造がほぼ均一な出力力との透明性の安定化問題を解決していた。【0000】上記のように電子写真プロセスは、極めて機械的ストレス下においてトナーが安定した性能を發揮するために、顔料型のトナーを適切に抽出を抑制し、自体の機械強度を高くすると共にトナーの機械強度を向上させる。かつ荷電性と定着性の立を図ることが重要である。

【0009】さらに近年では、高画質化のみならず、マシンの高速化や省エネルギー化に対する要求も高まりつつある。特に、最近需要の増加しているデジタルフルカラー複写機やプリンターにおいてはY（イエロー）、M

(マゼンタ)、C (シアン)、Bk (黒) の各現像剤を用い、減色混合作用を利用して現像するため、白黒像に比し、多量の現像剤を用いて画像を形成することになる。また、従来の中心であった文字原稿のみならず、写真・絵などベタ画像の複写/プリントも多くなことを認めると、より低温域での定着における高感度性が要求されている。

【0010】前記の要請を満たすために、高速定着時、即ち短時間の加熱・加圧で、トナー画像を紙に定着に密着せると共に定着ロールでオフセットなどを生じさせず、かつ、定着後にストレーンにより画像欠損を起すことなく、良画像を得ることが要求される。

【0011】これに対し、例えば特開平8-101531号公報では、結着剤層から極低分子量成分を排除し、かつ低分子量成分及び高分子成分を併用することによって、低定着性と前オフセット性の両立を図った方法が提案されている。この方法は、分子量成分による機能分相という点ではある程度の効果が得られるであろうが、定着工程における極短時間の加熱時の各々の成分の粘性差により、得られた定着画像の表面及び内部が共に均質にはなり難く、グロスむらや折れ曲げ等のストレスで欠損が発生しやすくなる。

【0012】また、画像の定着ロールからの剥離いむわろ型性について、特にカラー複写機等において、定着ロール表面に離型剤 (多くはシリコンオイル) を均一に塗布する方法が多用されている (特開平4-308778号公報等)。しかしながら、経時的な離型剤物質の劣化に伴いその効果が大きく低下したり、定着装置の大型化、複雑化に伴うコストアップ、配材表面への離型剤物質の移行によりポールベットの塵を込みや粘着テープの貼り付けが不可能になるといった不具合が生ずる。

【0013】そこで、特開平5-61239号公報では、トナー中に大量の離型剤成分を内包させたオイルレス定着用のトナーを提案している。しかし、多量の離型剤を添加すると、ある程度は剥離性が改善されるが、パインダー成分と離型剤とが相溶性を喪失し、離型剤のしみだしを安定かつ均一に行うことができないため、離型剤の安定性を得ることはできない。また、トナー内部において各材料の分散性は、前述の定着剤の低感度の密着性や定着ロールからの剥離性、定着後の折れ曲げ耐性やグロスのみならず、OHP透明性等の総合的な定着性に大きく影響する。

【0014】離型剤の分散性を改善する方法としては、例えば特開平2-105163号公報に、極性基を有する樹脂を樹脂の内部に導入し、離型剤の内包性とし、離型剤のしみだし性をある程度改善し、その内包性を向上させることが提案された。しかし、この方法は、離型剤の分散性の改善については、効果がほとんど得られず、結果的に定着性を十分に改善することはできな

かった。

【0015】着色剤の分散性を改善する方法としては、特開平4-188156号公報に、パインダー樹脂を構成するモノマー成分やワックス成分等により着色剤の裏面を予め処理することが提案された。この方法は、ある程度の着色剤分散性を得ることはできるが、ワックス内への着色剤粒の抱き込みが発生し、トナー内部では割れ、割れないままに着色剤粒子同士が凝集して形成される。その結果、前記の各種不具合に加えて、特にOHPの安定な透明性を得ることは難しい。

【0016】このようにトナー画像の低感度の密着性、定着ロールからの剥離性、離型剤及び着色剤の分散性等については、トナー及びその構成材料の加熱時の溶融挙動や構造形成制御が重要であるが、一般的には、これらの定量的評価に際して動的粘弾性測定から得られる線形弾性率、緩和時間といった尺度が用いられる。

【0017】一般にトナー等の液状定着物に一定歪みを与えた場合、発生した応力は指数減衰的挙動を示すが、この時の初期応力を  $S_0$ 、時間  $t_1$  経過後の応力を  $S$  とした場合、 $S = S_0 \cdot e^{-t/t_1}$  と表され、時間  $t_1$  が  $t$  と等しくなる時の時間を緩和時間と定義される。また、線形弾性率とは応力  $S$  を変形量で割った値である。この応力緩和挙動は、結着樹脂の粘弾性や樹脂内に分散された離型剤等の構造、大きさ、量等の影響を大きく受けるため、その溶融状態を緩和挙動、即ち、線形弾性率と緩和時間を用いて表すことができるが、トナー定着時の溶融挙動及び粘弾性制御に積極的に適用した例は少ない。

【0018】【發明が解決しようとする課題】 本発明は、上記の問題点を解消し、定着シートの剥離性、定着剤の粘弾性、定着後の折れ曲げ耐性、トナー内の離型剤分散性、OHP透明性等の定着特性に優れ、かつ高品質な定着画像を提供できる静電荷現像用トナー及びその製造方法、現像剤、並びに画像形成方法を提供しようとするものである。

【0019】【課題を解決するための手段】 本発明等は、上記問題点を克服するために鋭意検討した結果、次の構成を採用することにより、その問題を解決することができる。本発明を完成した。

(1) 着色剤及び結着樹脂を含有する静電荷現像用トナーにおいて、動的粘弾性測定より求めた緩和時間  $t = 10 \times D_t$  (D: 定着時の加熱時間) における緩和弾性率  $G$  (g) が  $2.0 \times 10^2 \sim 3.0 \times 10^3$  Pa の範囲にあり、かつ、緩和弾性率  $G$  (g) が  $10 \sim 50$  mg/g であることを特徴とする静電荷現像用トナー。

【0020】(2) 着色剤及び結着樹脂を含有する静電荷現像用トナーにおいて、動的粘弾性測定より求めた緩和時間  $0.01$  sec における緩和弾性率  $G$  (g) が  $2.0 \times 10^2 \sim 3.0 \times 10^3$  Pa にあり、かつ、緩和弾性率  $G$  (g) が  $10 \sim 50$  mg/g であることを特徴とする静電荷現像用トナー。

0.01) と緩和時間  $0.1$  sec における緩和弾性率  $G$  (g) との比  $G/G$  (G (t=0.01)/G (t=0.1)) が  $1.0 \sim 1.8$  の範囲にあり、かつ、緩和弾性率  $G$  (g) が  $10 \sim 50$  mg/g であることを特徴とする静電荷現像用トナー。

(3) 前記静電荷現像用トナーに離型剤を配合してなることを特徴とする前記(1)又は(2)記載の静電荷現像用トナー。

【0021】(4) 前記離型剤が、ASTM D3418-8 に準拠して測定された主成分大ビークが  $50 \sim 140$  °C の範囲にあり、かつ、緩和弾性率  $G$  (g) が  $10 \sim 50$  mg/g であることを特徴とする前記(1)～(3)のいずれか1つに記載の静電荷現像用トナー。

(5) 近遊型電子線照射 (TEM) により測定された平均粒径が  $150 \sim 1500$  nm の範囲にある離型剤を含有することを特徴とする前記(1)～(4)のいずれか1つに記載の静電荷現像用トナー。

(6) 前記離型剤を  $5 \sim 25$  重量部の範囲で含有することを特徴とする前記(4)又は(5)記載の静電荷現像用トナー。

【0022】(7) 近遊型電子線照射 (TEM) により測定された前記着色剤の平均粒径が  $100 \sim 300$  nm の範囲にあり、かつ、緩和弾性率  $G$  (g) が  $10 \sim 50$  mg/g であることを特徴とする前記(1)～(6)のいずれか1つに記載の静電荷現像用トナー。

(8) 前記着色剤の含有量が  $4 \sim 15$  重量部の範囲にあることを特徴とする前記(7)記載の静電荷現像用トナー。

(9) 前記トナーの体積平均粒径  $D_{50V}$  が  $2 \sim 9 \mu m$  の範囲にあり、かつ、その体積平均粒径分布指標  $GSDn$  ( $D_{50V}/D_{10V}$ ) が  $1.30$  以下であり、かつ、その体積平均粒径分布指標  $GSDn$  と数平均粒径分布指標  $SDp$  ( $D_{84}/D_{10}$ ) との比  $GSDn/SDp$  が  $0.95$  以上であることとを特徴とする前記(1)～(8)のいずれか1つに記載の静電荷現像用トナー。

(10) 前記トナーの形状係数  $S_f$  (1/周囲長さの2乗/投影面積) の平均値が  $110 \sim 140$  の範囲にあることを特徴とする前記(1)～(9)のいずれか1つに記載の静電荷現像用トナー。

(11) 前記静電荷現像用トナーの帯電量が  $20 \sim 40 \mu C/g$  の範囲にあることを特徴とする前記(1)～(10)のいずれか1つに記載の静電荷現像用トナー。

【0024】(12)  $1 \mu m$  以下の樹脂微粒子を分散した樹脂微粒子分散液、及び着色剤粒子分散液を混合し、樹脂微粒子、着色剤粒子及び離型剤粒子の凝集粒子分散液を形成した後、前記樹脂微粒子のガラス転移点以上の温度に加熱して融合・合一する静電荷現像用トナーの製造方法において、前記着色剤粒子として、緩度が  $10 \sim 50$  mg/g 以下の範囲にあり、かつ、緩和弾性率  $G$  (g) が  $2.0 \times 10^2 \sim 3.0 \times 10^3$  Pa の範囲にあり、かつ、緩和弾性率  $G$  (g) が  $10 \sim 50$  mg/g であることを特徴とする前記(1)～(11)のいずれか1つに記載の静電荷現像用トナーの製造方法。

【0025】(13) 前記樹脂微粒子分散液を形成した後、離型剤粒子分散液及び/又は表面修飾のための樹脂微粒子

(4) 特許第3241003号

を分散させた樹脂微粒子分散液を添加・混合し、前記凝集粒子表面に前記粒子を付着させ、次いで、前記凝集粒子中の樹脂微粒子及び前記表面修飾用樹脂微粒子のガラス転移点以上の温度に加熱して融合・合一することを特徴とする前記(12)に記載の静電荷現像用トナーの製造方法。

【0026】(14) 前記樹脂微粒子分散液を形成するとき、少なくとも1種の金属塩の重合体を添加することを特徴とする前記(12)又は(13)に記載の静電荷現像用トナーの製造方法。

(15) 前記金属塩の重合体が少なくとも1種のアルミニウム無機金属塩の重合体であることを特徴とする前記(14)に記載の静電荷現像用トナーの製造方法。

【0027】(16) 前記着色剤粒子として、緩度が  $10 \sim 50$  mg/g 以下の範囲にあり、かつ、緩和弾性率  $G$  (g) が  $2.0 \times 10^2 \sim 3.0 \times 10^3$  Pa の範囲にあり、かつ、緩和弾性率  $G$  (g) が  $10 \sim 50$  mg/g であることを特徴とする前記(1)～(15)のいずれか1つに記載の静電荷現像用トナーの製造方法。

【0028】(17) キャリアとトナーとを含有する静電荷現像剤において、前記トナーが前記(1)～(11)のいずれか1つに記載の静電荷現像用トナーであることを特徴とする静電荷現像用現像剤。

(18) 前記キャリアが樹脂被覆層を有することを特徴とする前記(17)に記載の静電荷現像用現像剤。

【0029】(19) 静電荷現像担体上に静電荷像を形成する工程、現像剤担体上の現像剤及び前記静電荷像を現像してトナー画像を形成する工程、及び前記トナー画像を転写体上に転写する工程を含む画像形成方法において、前記現像剤が前記(17)又は(18)に記載の静電荷現像用現像剤であることを特徴とする画像形成方法。

(20) 前記トナー画像をオイルレス定着方法で定着することを特徴とする前記(19)に記載の画像形成方法。

(21) 前記転写体上のトナー画像をフッ素樹脂表面層を備えた定着ロールを用いて画像を形成することを特徴とする前記(19)又は(20)に記載の画像形成方法。

【發明の実施形態】 本発明は、着色剤及び結着樹脂を含有する静電荷現像用トナーにおいて、動的粘弾性測定より求めた緩和時間  $t = 10 \times D_t$  (D: 定着時の加熱時間) における緩和弾性率  $G$  (g) が  $2.0 \times 10^2 \sim 3.0 \times 10^3$  Pa の範囲にあり、かつ、緩和弾性率  $G$  (g) が  $10 \sim 50$  mg/g であることを特徴とする前記(1)～(21)のいずれか1つに記載の画像形成方法。

【0030】 本発明は、着色剤及び結着樹脂を含有する静電荷現像用トナーにおいて、動的粘弾性測定より求めた緩和時間  $0.01$  sec における緩和弾性率  $G$  (g) が  $2.0 \times 10^2 \sim 3.0 \times 10^3$  Pa にあり、かつ、緩和弾性率  $G$  (g) が  $10 \sim 50$  mg/g であることを特徴とする前記(1)～(21)のいずれか1つに記載の画像形成方法。

【0031】 本発明は、着色剤及び結着樹脂を含有する静電荷現像用トナーにおいて、動的粘弾性測定より求めた緩和時間  $0.1$  sec における緩和弾性率  $G$  (g) が  $2.0 \times 10^2 \sim 3.0 \times 10^3$  Pa にあり、かつ、緩和弾性率  $G$  (g) が  $10 \sim 50$  mg/g であることを特徴とする前記(1)～(21)のいずれか1つに記載の画像形成方法。

18.00°の範囲にあるように調整することにより、定着シー  
トの弾性、定着像の折り曲が性、  
トナー内融型剤の分散性、OHP透明性等の定着特性に優  
れ、高画質の定着画像の耐久性を提供できる静電写現  
像用トナーを完成するに至った。

【0033】本発明は、着色剤と結着樹脂を含有する静  
電写現像用トナーにおいて、動的粘弾性測定より求めた  
緩和時間 $t=10 \times D(t)$  ( $D(t)$ :定着時の加熱曲線)にお  
ける緩和率 $G(t)$ が $2.0 \times 10^2 \sim 3.0 \times 10^3$  Paの範  
囲、好ましくは $2.3 \times 10^2 \sim 2.8 \times 10^3$  Paの範囲に調整  
するのが適当である。前記緩和時間における緩和率 $G(t)$ が $2.0 \times 10^2$  Paを下回ると、十分なトナー間の結  
合力が得られず、オフセット現象や特に低温側の粘弾不  
良の要因となる。さらに、定着画像において、折り曲  
げなどのストレスによる画像の欠損が発生しやすくな  
る。他方、緩和率 $G(t)$ が $3.0 \times 10^3$  Paを超える  
と、転写シートへの浸透性及び密着性が悪化し、十分な  
定着強度が得られなくなり、また密着時のトナーの粘度  
が高くなるため、表面グロス低下及び画像ムラ等の画質  
低下を引き起こす要因となる。

【0034】また、本発明は動的粘弾性測定より求めた  
緩和時間0.01secにおける緩和率 $G(t=0.01)$ が $2.0 \times 10^2 \sim 3.0 \times 10^3$  Paにあり、かつ緩和率 $G(t=0.1)$   
0.01)と緩和時間0.1secにおける緩和率 $G(t=0.1)$   
との比 $G(t) [G(t=0.01)/G(t=0.1)]$ が $1.0 \sim 18.0$   
の範囲にあるように調整するのが適当である。緩和率 $G(t=0.01)$ が $2.0 \times 10^2$  Paを下回ると、オフセットや  
定着画像の表面欠陥等の不都合が生じ、 $3.0 \times 10^3$  Paを  
超えると、定着画像の光沢が得られにくいといった不都合  
が生ずる。また、緩和率 $G(t)$ の比 $G(t) [G(t=0.01)/G(t=0.1)]$ が $1.0$ を下回ると、定着画像の光沢むら  
が生じやすいため不都合が生じ、 $18.0$ を超えると、  
定着ラチチュードが得られないといった不都合が生ず  
る。緩和率 $G(t=0.01)$ の好ましい範囲は、 $2.3 \times 10^2$   
 $2 \sim 2.8 \times 10^3$  Paであり、緩和率 $G(t)$ の比 $G(t) [G(t=0.01)/G(t=0.1)]$ の好ましい範囲は、 $1.0 \sim 17.0$ で  
ある。

【0035】本発明における緩和率 $G(t)$ 及び緩和時間  
は、正弦波振動法による周波数分散測定法により測定し  
た動的粘弾性から求めた。動的粘弾性の測定にはレオメ  
トリックサイエンス社製のARES測定装置を用い  
た。動的粘弾性の測定は、トナーを線形に成形した後、  
25 mm 径のバレルプレートをセットし、ノーマルフォ  
ースを0とした後に $0.1 \sim 10$  rad/secの振動周波数で  
正弦波振動を与えた。測定は100℃から開始し、160℃  
まで段階的。測定時間インターバルは30秒、測定開始  
後の温度調整は $\pm 1.0$ ℃以下とした。また、測定中  
各測定温度におけるひずみを連続的に維持し、測定温度  
値が得られるように適宜調整した。これらの各測定温  
度において得られた測定結果より緩和率 $G(t)$ 、緩和時間

を求めた。

【0034】本発明におけるトナーの軟化は、融型剤粒  
子、着色剤粒子のトナー中への内包性を向上させ、安定  
させるばかりではなく、帯電性にも重要なものであり、  
10～50 mg-KOH の範囲が適当である。前記軟化が10 mg-  
KOH 未満では、融型剤粒子、着色剤粒子の内包性、安定  
性が低下しやすくなり、帯電性も低下しやすくなる。また、  
50 mg-KOH を超えると、軟化を付与する成分が架橋しや  
すくなり、定着性が低下しやすくなる。

【0035】本発明の融型剤は、平均粒径が150～1500  
nm の範囲の粒子として、静電写現像用トナー中に分散  
させ、5～25重量%の範囲で含有させることにより、オ  
イルレス定着方法における定着画像の耐水性を向上させ  
た。好ましい範囲は、平均粒径が160～1400nm、含有量  
は7～23重量%である。本発明において融型剤粒子の破  
壊の度合いは、結着剤形成後、融型剤粒子を破壊し、装  
面修飾のための樹脂微粒子を破壊することが好ましい。  
【0036】本発明の着色剤は、平均粒径が100～330  
nm の範囲の粒子として、静電写現像用トナー中に分散さ  
せ、4～15重量%の範囲で含有させることにより、着色  
性はもとより、OHP透過性も優れたものとなる。好ま  
しい平均粒径は120～310nmの範囲であり、好ましい含  
有量は5～14重量%の範囲である。

【0037】本発明のトナーの体積平均粒径 $D_{50V}$ を2  
～9  $\mu$ m の範囲に、その体積平均粒度分布指標 $SDV$  ( $q_{4V}$   
 $/D_{16V}$ )を1.30以下に、その体積平均粒度分布指標 $SDV$   
と体積平均粒度分布指標 $q_{30V}$ との比 $(SDV/q_{30V})$ を0.95以  
上にするにより、画質の精細性に優れた画像を形成  
できる静電写現像用トナーの提供を可能にした。好まし  
い範囲は、 $D_{50V}$ が3～8  $\mu$ m、 $SDV$ が1.0～1.28、 $(G$   
 $SDV/SDP)$ の比が0.95～1.2の範囲である。

【0038】本発明のトナーの体積平均粒径 $D_{50V}$ が2  
 $\mu$ m を下回ると、トナーの帯電性が不十分となり、現像  
性が低下する。また、9  $\mu$ m を超えると、画像の解像性  
が低下する。体積平均粒度分布指標 $SDV$ が1.30を超える  
と、解像性が低下し、体積平均粒度分布指標と数平均粒  
度分布指標の比 $(SDV/SDP)$ が0.95を下回ると、帯電性  
が低下し、トナーの飛散、カブリ等の画像欠陥の原因と  
なる。

【0039】本発明の体積平均粒径、体積平均粒度分布  
指標及び数平均粒度分布指標は、例えばコールター・カウ  
ンター A-11 (日科機社製)、マルチサイザー II (日  
科機社製)等の測定器を用いて測定することができる。  
粒度分布は分割された粒度範囲 (チャネル) に対し、累積  
16%となる粒度を体積平均粒径 $D_{16V}$ 、数平均粒径 $D_{50V}$   
と定義し、また累積84%となる粒度を体積平均粒径  
 $D_{84V}$ 、数平均粒径 $D_{84P}$ と定義し、これらを用いて体  
積平均粒度分布指標 $SDV$ は $D_{84V}/D_{16V}$ より求め、数平  
均粒度分布指標 $SDP$ は $D_{84P}/D_{16P}$ より算出した。

【0040】また、本発明のトナーの形状係数 $SFI$ を11  
0～140の範囲にすることにより、現像性、転写性に優  
れた静電写現像用トナーの提供を可能にした。 $SFI$ の好  
ましい範囲は、 $SFI$ が110～138である。上記の形状係  
数 $SFI$ は、形状係数の平均値 (周囲長の2乗/投影面  
積)であり、次の方法で算出する。スライダガラス上に  
散布したトナーの光学顕微鏡像をビデオカメラを通じて  
ルーゼックス画像解析装置に取り込み、50個以上のトナ  
ーの、周囲長の2乗/投影面積 $(0.2/\lambda)$ を計算し、平均  
値を求めたものである。

【0041】本発明の静電写現像用トナーの帯電量は、  
20～40  $\mu$ C/g の範囲、好ましくは20～35 C/gの範囲が適  
当である。帯電量が20  $\mu$ C/g を下回ると背景汚染 (カブ  
リ)が発生しやすくなり、40  $\mu$ C/g を超えると画像濃度  
が低下しやすくなる。また、静電写現像用トナーの夏場  
 (高温高湿)における帯電量と冬場 (低温低湿)におけ  
る帯電量の比は、0.5～1.5の範囲、好ましくは0.7～  
1.3の範囲が適当である。この範囲を外れると帯電性  
の環境依存性が強く、帯電の安定性に欠けるので実用上  
好ましくない。

【0042】以下、本発明の静電写現像用トナーの製造  
方法について詳述する。本発明に用いられる樹脂微粒子  
は、特に制限はないが、一般に乳化重合法などによりイ  
オン性界面活性剤を含有する樹脂微粒子分散液を調製し、  
着色剤粒子分散液及び結着剤粒子分散液と混合し、  
前記イオン性界面活性剤とは反対の極性を有するイオン  
性界面活性剤によりベテロ凝集を生じさせることにより  
トナー粒の凝集粒子を形成し、その後、樹脂微粒子のガ  
ラス転移点以上の温度に加熱して前記凝集粒子を融合・  
合一し、洗浄、乾燥してトナーを得る。なお、トナー形  
状は不定形から球形までのものが好ましく用いられる。

【0043】また、前記の凝集工程において、樹脂微粒  
子分散液、着色剤粒子分散液及び融型剤粒子分散液を混  
合する初期の段階では、予め含水性のイオン性分散剤の  
量のバランスをずらしておき、ポリ塩化アルミニウム等  
の無機金属塩の重合体を低添加してイオン的に中和し、そ  
の後、ガラス転移点以下の温度で第1段階の母体凝集粒  
子を作成し、安定した後、第2段階としてイオン性パラ  
ジンスのずれを補償するような増量、量のイオン性パラ  
ジンスのずれを補償する。第2段階で加えた粒子を母体  
で処理された樹脂微粒子分散液を添加し、さらに必要に  
応じて凝集粒子中の樹脂微粒子と追加樹脂微粒子に含ま  
れる樹脂のガラス転移点以下でわずかに加熱して、より  
高い温度で安定させたのち、ガラス転移点以上に加熱  
することにより凝集粒子の第2段階で加えた粒子を母体  
凝集粒子の表面に付着させたまま合一させたものでも良  
い。更にこの凝集の段階的操作は複数回、くり返し実施  
してもよい。この2段階法は融型剤と着色剤の内包性を  
向上させるのに有効である。

【0044】本発明の樹脂微粒子として使用する重合体  
は特に制限はないが、例えば、スチレン、バククロロス

チレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のスチレン類; アクリル  
酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、  
アクリル酸n-ブチル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸  
2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸  
エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸ラウ  
リル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸n-ペンチル等のビニル基を有す  
るエステル類; アクリロニトリル、メタクリロニトリル  
等のビニルモノマー類; ビニルメチルエーテル、ビニル  
イソブチルエーテル等のビニルエーテル類; ビニルメチ  
ルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルイソプロペニル  
ケトン等のビニルケトン類; エチレン、プロピレン、ブ  
タジエンなどのポリオレフィン類などの単量体からなる  
単量重合体、又はこれらを2種以上組み合わせて得られ  
る重合体、さらにはこれら混合物を挙げることができる。  
また、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレ  
タン樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、ポリエー  
テル樹脂等、非ビニル重合系樹脂、又は、これらと前記  
ビニル系樹脂との混合物や、これらの共付下でビニル系  
単量体を重合して得られるグラフト重合体等を挙げるこ  
とができる。

【0045】ビニル系単量体を使用する場合は、イオン  
性界面活性剤などを用いて乳化重合を実施して樹脂微粒  
子分散液を作成することができる。また、その他の樹脂  
の場合は、油性で水への溶解度の比較的低い溶剤に溶解  
するものであれば樹脂をそれらの溶剤に溶解し水中に  
イオン性の界面活性剤や高分子電解質とともにホモジナ  
イザーなどの分散機で水中に微粒子として分散させ、そ  
の後加熱又は減圧して溶剤を蒸発することにより、樹脂  
微粒子分散液を作成することができる。これらの分散液  
中の樹脂微粒子の粒径はレーザー回折式粒度分布測定装  
置LA-700 (堀場製作所製)で測定した。

【0046】本発明に使用できる融型剤は、ASTM D3418  
-8に準拠して測定された主体極大ピークが50～140℃の  
範囲、好ましくは60～120℃の範囲にある物質が好まし  
い。50℃未満であると定着時にオフセットを生じやす  
くなる。また、140℃を超えると定着温度が高くなり、定  
着画像表面の平滑性が得られず光沢性を損なう。前記の  
主体極大ピークの測定はパーキネルマー社製のDSC-7を  
用いて行なった。装置の後出力の温度補正はインテグラムと  
基線の融点を利用して、熱流速度10℃/minで測定し  
た。

【0047】融型剤として使用する具体的な物質を例示  
すると以下のようになる。ポリエチレン、ポリプロピレ  
ン、ポリブテン等の低分子量ポリオレフィン類; 加熱に  
より軟化点を有するシリコーン類、オレフィン酸アミド、  
エポキシアミド、リシンオール酸アミド、ステアリン酸ア  
ミド等のような脂肪酸アミド類やカルバウワックス、ホホ  
ライソワックス、キャンデリラワックス、ホロウ、ホホ





り、トナー内親型粒子及び着色剤粒子の分散性・包被性の高い面質相溶性に優れた静電所望像用トナー、及びその製造方法を提供とする。

【0068】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、これらにより本発明は限定されるものではない。本発明のトナーは、次の方法で製造した。即ち、下記の樹脂微粒子分散液、着色剤粒子分散液、顔形形成剤の樹脂微粒子分散液、これを所定量混合攪拌しなが

ら分級液を得る。【0069】

(樹脂微粒子分散液の調製)

スチレン 320重量部  
n-ブチルアクリレート 80重量部  
アクリル酸 6重量部  
ドデカンチオール 20重量部  
四化炭素 4重量部

上記の成分を混合溶解し、他方、非イオン性界面活性剤ノニボル400 (花王社製) 6g、アニオン性界面活性剤ネオゲンSC (第一工業製薬社製) 10gをイオン交換水500gに溶解したもの、これをフラスコ中に受容し、上記の混合液を加えて分散し乳化して、10分間ゆっくりと攪拌・混合しながら、過硫酸アンモニウム4gを溶解したイオン交換水50gを投入した。次いで、系内を十分に攪

【0070】

(着色剤粒子被覆用極性樹脂微粒子の調製)  
アクリル酸  
アクリル酸エチル

6重量部  
70重量部  
24重量部

★置換した後、フラスコを攪拌しながらオイルバスで系内が70℃になるまで加熱し、5時間そのまま乳化重合を続けた。これにより極性樹脂微粒子の中心径は60nm、ガラス転移点-8℃、Mw1200000のカチオン性樹脂微粒子分散液を得た。この極性樹脂微粒子の中心径は40nmであった。

【0071】

(着色剤粒子分散液の調製1)

着色剤PV180 (クラリアントジャパン社製) 50重量部  
非イオン性界面活性剤ノニボル400 (花王社製) 5重量部  
イオン交換水 200重量部

上記成分を混合溶解し、ホモジナイザー (IKA 社製クルトラックス) により10分間分散し、中心径は165nmの着色剤粒子分散液を得た。さらにこれに酸価40mgKOH/g、粘度60mPa・sの極性樹脂微粒子0.47重量部を注意深く滴下し、再度ホモジナイザー (IKA 社製クルトラックス) で5分間処理し、付着させた。この着色剤粒子を乾燥させSDM で観察したところ、着色剤の周囲に均一に極性樹脂微粒子が付着していることが観察された。この着色剤粒子の中心径は175nmであった。

【0072】(着色剤粒子分散液の調製2) 着色剤にシアン顔料 (顔料グリーンB15-3 : 大日精化社製) を用いた以外は材料は着色剤粒子分散液の調製1と同様にして中心径は167nmの着色剤粒子を分散した分級液を得

【0076】

(親型粒子分散液の調製1)

パラフィンワックスNP0190 (融点85℃、日本精細社製) 50重量部  
カチオン性界面活性剤サニゾールB50 (花王社製) 5重量部  
イオン交換水 200重量部

上記成分を95℃に加熱し、IKE 社製クルトラックスTS0 で十分に分散した後、圧力吐出型ホモジナイザー

【0077】

で分散処理し、中心径は180 nmの親型粒子分散液を得る。【実施例1】

上記樹脂微粒子分散液  
上記着色剤粒子分散液の調製1  
上記親型粒子分散液  
ポリ塩化アルミニウム

上記の成分を乳型ステンレス製フラスコ中でIKE 社製のクルトラックスTS0 を用い十分に混合・分散した

後、加熱用オイルバスでフラスコを攪拌しながら51℃まで加熱した。51℃で60分保持した後、ここに上記と同じ樹脂微粒子分散液を緩やかに60重量部追加した。【0078】その後、濃度0.5mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液を用いて系内のpHを6.5に調整した後、ステンレス製フラスコを密閉し、攪拌軸のシールを磁力シールし攪拌を継続しながら97℃まで加熱して3時間保持した。反応終了後、冷却し、透過、イオン交換水で十分に洗浄した後、ヌッチャー式吸引濾過により固液分離を行った。これをさらに40℃でイオン交換水3Lを用いて再分散し、15分間300rpmで攪拌・洗浄した。この洗浄操作をさらに5回繰り返して、濃度のpHが6.54、電気伝導度6.4μS/cm、表面張力が71.2mN/mとなったところで、ヌッチャー式吸引濾過によりNo.5Aろ紙を用いて固液分離を行った。次いで真空乾燥を2時間継続してトナーを得た。

【0081】

【0082】

【0083】

【0084】

【実施例2】  
実施例1において、着色剤分散液を調製1で作製したトナーを用い、凝集終了時のpHを6.5から7.2に変更した以外は実施例1と同様にトナーを得た。この時のトナーの体積平均粒径D<sub>50</sub>をコーンカウンターで測定したところ5.7μm、体積平均粒径分布指標(GSDw)は1.19であった。また、体積平均粒径分布指標(GSDw)と数平均粒径分布指標(GSDn)との比(GSDw/GSDn)は99であった。

【0085】

【0079】この時のトナーの体積平均粒径D<sub>50</sub>をコーンカウンターで測定したところ6.2μm、体積平均粒径分布指標(GSDw)は1.20であった。また、体積平均粒径分布指標(GSDv)と数平均粒径分布指標(GSDn)との比(GSDv/GSDn)は1.18であった。ルーゼックス社製のルーゼックス画像解析装置で形状観察を行ったところ、粒子の形状係数SF1は130で丸みを帯びたポテト形状であることが観察された。透過型電子顕微鏡観察(SEM)のトナーの断面像により、トナー粒子中に親型粒子が均一に分散されていると、その算術平均中心径は200nm、着色剤粒子の中心径は176nmであり、着色剤粒子分散液中の分散系がほぼ維持されていた。このトナーの断面を測定したところ18mg-KOHであった。

【0080】さらに、動的粘弾性測定より求めた、定着時間100msec、定着温度160℃における緩和弾性率G'(t)が2.9×10<sup>3</sup>Paであり、緩和時間0.01秒における緩和弾性率G''(t=0.01)が5.1×10<sup>3</sup>Paであり、緩和時間0.01秒における緩和弾性率G'(t=0.01)と緩和時間0.1秒における緩和弾性率G''(t=0.1)の比G'(t)/G''(t=0.01)/

(親型粒子分散液の調製1)

パラフィンワックスNP0190 (融点85℃、日本精細社製) 50重量部  
カチオン性界面活性剤サニゾールB50 (花王社製) 5重量部  
イオン交換水 200重量部

★た。

【0077】

上記成分を95℃に加熱し、IKE 社製クルトラックスTS0 で十分に分散した後、圧力吐出型ホモジナイザーで分散処理し、中心径は180 nmの親型粒子分散液を得る。【実施例1】

上記樹脂微粒子分散液  
上記着色剤粒子分散液の調製1  
上記親型粒子分散液  
ポリ塩化アルミニウム

上記の成分を乳型ステンレス製フラスコ中でIKE 社製のクルトラックスTS0 を用い十分に混合・分散した。51℃で60分保持した後、ここに上記と同じ樹脂微粒子分散液を緩やかに60重量部追加した。【0078】その後、濃度0.5mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液を用いて系内のpHを6.5に調整した後、ステンレス製フラスコを密閉し、攪拌軸のシールを磁力シールし攪拌を継続しながら97℃まで加熱して3時間保持した。反応終了後、冷却し、透過、イオン交換水で十分に洗浄した後、ヌッチャー式吸引濾過により固液分離を行った。これをさらに40℃でイオン交換水3Lを用いて再分散し、15分間300rpmで攪拌・洗浄した。この洗浄操作をさらに5回繰り返して、濃度のpHが6.54、電気伝導度6.4μS/cm、表面張力が71.2mN/mとなったところで、ヌッチャー式吸引濾過によりNo.5Aろ紙を用いて固液分離を行った。次いで真空乾燥を2時間継続してトナーを得た。

【0081】

【0082】

【0083】

【0084】

【実施例2】  
実施例1において、着色剤分散液を調製1で作製したトナーを用い、凝集終了時のpHを6.5から7.2に変更した以外は実施例1と同様にトナーを得た。この時のトナーの体積平均粒径D<sub>50</sub>をコーンカウンターで測定したところ5.7μm、体積平均粒径分布指標(GSDw)は1.19であった。また、体積平均粒径分布指標(GSDw)と数平均粒径分布指標(GSDn)との比(GSDw/GSDn)は99であった。

【0085】

【0079】この時のトナーの体積平均粒径D<sub>50</sub>をコーンカウンターで測定したところ6.2μm、体積平均粒径分布指標(GSDv)と数平均粒径分布指標(GSDn)との比(GSDv/GSDn)は1.18であった。ルーゼックス社製のルーゼックス画像解析装置で形状観察を行ったところ、粒子の形状係数SF1は130で丸みを帯びたポテト形状であることが観察された。透過型電子顕微鏡観察(SEM)のトナーの断面像により、トナー粒子中に親型粒子が均一に分散されていると、その算術平均中心径は200nm、着色剤粒子の中心径は176nmであり、着色剤粒子分散液中の分散系がほぼ維持されていた。このトナーの断面を測定したところ18mg-KOHであった。

【0080】さらに、動的粘弾性測定より求めた、定着時間100msec、定着温度160℃における緩和弾性率G'(t)が2.9×10<sup>3</sup>Paであり、緩和時間0.01秒における緩和弾性率G''(t=0.01)が5.8×10<sup>3</sup>Paであり、緩和時間0.01秒における緩和弾性率G'(t=0.01)と緩和時間0.1秒における緩和弾性率G''(t=0.1)の比G'(t)/G''(t=0.01)/

【0086】さらに、動的粘弾性測定より求めた、定着時間240msec、定着温度160℃における緩和弾性率G'(t)が2.8×10<sup>3</sup>Paであり、緩和時間0.01秒における緩和弾性率G''(t=0.01)が5.8×10<sup>3</sup>Paであり、緩和時間0.01秒における緩和弾性率G'(t=0.01)と緩和時間0.1秒における緩和弾性率G''(t=0.1)の比G'(t)/G''(t=0.01)/

【0087】

【実施例3】

実施例1の着色剤分散液中の分散系がほぼ維持され、体積平均粒度分布指標GSD<sub>0</sub>と数平均粒度分布指標GSD<sub>50</sub>との比(GSD<sub>0</sub>/GSD<sub>50</sub>)は0.96であった。

【0106】また、上記のルーゼックス画像解析装置で形状観察を行ったところ、粒子の形状係数SF<sub>1</sub>は130で丸みを帯びたポタト形状であることが観察された。透過型電子顕微鏡観察(SEM)のトナーの断面像によると、トナー粒子中に離型剤粒子が分散されており、その算術平均中心粒径は270 nm、着色剤粒子の中心粒径は183 nmであり、着色剤粒子分散液中の分散系はほぼ維持されていた。このトナーの断面を測定したところ14mg/KHであった。

【0107】さらに、動的粘弾性測定より求めた定着時間48 msec、定着温度160℃における緩和弾性率G'(t)が7.8×10<sup>2</sup> Paであり、緩和時間0.01秒における緩和弾性率G(t=0.01)が6.3×10<sup>3</sup> Paであり、緩和時間0.01秒における緩和弾性率G(t=0.01)と緩和時間0.1秒における緩和弾性率G(t=0.1)と比G(t)が3.2であり、トナー内部において着色剤粒子、離型剤粒子の構造が形成されていなかったことが明らかになった。このトナーの帯電性を測定したところ23℃、60%RH環境で-28 μC/g、10℃、30%RH環境で-30 μC/g、さらに、28℃、85%RH環境でも-25 μC/gと良好な帯電性を示した。

【0108】(実施例9)  
実施例1において、凝集条件を51℃、60分間から61℃、60分間に、凝集終了時の系内のpHを6.5から6.8に、配合・合一条件を97℃、3時間から97℃、10時間に変更し、トナー粒子中に離型剤粒子が均一に分散されてトナーを得た。この時のトナーの体積平均粒度D<sub>50</sub>をコーンカウンターで測定したところ7.4 μm、体積平均粒度分布指標GSD<sub>50</sub>は1.22であった。また、体積平均粒度分布指標GSD<sub>50</sub>と数平均粒度分布指標GSD<sub>0</sub>との比(GSD<sub>0</sub>/GSD<sub>50</sub>)は1.14であった。

【0109】また、上記のルーゼックス画像解析装置で形状観察を行ったところ、粒子の形状係数SF<sub>1</sub>は118で丸みを帯びたポタト形状であることが観察された。透過型電子顕微鏡観察(SEM)のトナーの断面像によると、トナー粒子中に離型剤粒子が均一に分散されており、その算術平均中心粒径は730 nm、着色剤粒子の中心粒径は188 nmであり、着色剤粒子分散液中の分散系がほぼ維持されていた。このトナーの断面を測定したところ17mg/KHであった。

【0110】さらに、動的粘弾性測定より求めた定着時間35 msec、定着温度150℃における緩和弾性率G'(t)が7.2×10<sup>2</sup> Paであり、緩和時間0.01秒における緩和弾性率G(t=0.01)が5.1×10<sup>3</sup> Paであり、緩和時間0.01秒における緩和弾性率G(t=0.01)と緩和時間0.1秒における緩和弾性率G(t=0.1)の比G(t)は1.30であり、トナー内部において着色剤粒子、離型剤粒子の構造が形成されていなかったことが明らかになった。このトナーの帯電性を測定したところ23℃、60%RH環境で-27 μC/g、10℃、30%RH環境で-29 μC/g、さらに、28℃、85%RH環境

1 nmであり、着色剤粒子分散液中の分散系がほぼ維持されていた。このトナーの断面を測定したところ22mg/KHであった。

【0101】さらに、動的粘弾性測定より求めた、定着時間60 msec、定着温度150℃における緩和弾性率G'(t)が8.0×10<sup>2</sup> Paであり、緩和時間0.01秒における緩和弾性率G(t=0.01)が3.6×10<sup>3</sup> Paであり、緩和時間0.01秒における緩和弾性率G(t=0.01)と緩和時間0.1秒における緩和弾性率G(t=0.1)の比G(t)が4.3であった。トナー内部において着色剤粒子、離型剤粒子の構造が形成されていなかったことが明らかになった。このトナーの帯電性を測定したところ23℃、60%RH環境で-25 μC/g、10℃、30%RH環境で-25 μC/g、さらに、28℃、85%RH環境でも-22 μC/gと良好な帯電性を示した。

【0102】(実施例7)  
実施例1の着色剤分散液を調製1で作製したのを用い、凝集条件を97℃、3時間を41℃、16時間に変更した以外は実施例1と同様にトナーを得た。この時のトナーの体積平均粒度D<sub>50</sub>をコーンカウンターで測定したところ4.1 μm、体積平均粒度分布指標GSD<sub>50</sub>は1.23であった。また、体積平均粒度分布指標GSD<sub>50</sub>と数平均粒度分布指標GSD<sub>0</sub>との比(GSD<sub>0</sub>/GSD<sub>50</sub>)は1.29であった。

【0103】また、上記のルーゼックス画像解析装置で形状観察を行ったところ、粒子の形状係数SF<sub>1</sub>は129で丸みを帯びたポタト形状であることが観察された。透過型電子顕微鏡観察(SEM)のトナーの断面像によると、トナー粒子中に離型剤粒子が均一に分散されており、その算術平均中心粒径は180 nm、着色剤粒子の中心粒径は115 nmであり、着色剤粒子分散液中の分散系がほぼ維持されていた。このトナーの断面を測定したところ17mg/KHであった。

【0104】さらに、動的粘弾性測定より求めた、定着時間40 msec、定着温度150℃における緩和弾性率G'(t)が9.2×10<sup>2</sup> Paであり、緩和時間0.01秒における緩和弾性率G(t=0.01)が2.1×10<sup>4</sup> Paであり、緩和時間0.01秒における緩和弾性率G(t=0.01)と緩和時間0.1秒における緩和弾性率G(t=0.1)の比G(t)が1.1であった。トナー内部において着色剤粒子、離型剤粒子が均一に分散されており、このトナーの帯電性を測定したところ23℃、60%RH環境で-25 μC/g、10℃、30%RH環境で-25 μC/g、さらに、28℃、85%RH環境でも-22 μC/gと良好な帯電性を示した。

【0105】(実施例8)  
実施例1の着色剤分散液の調製1において、着色剤分散液の配合量を80重量部から15重量部に、極性樹脂微粒子分散液の添加量を0.47重量部から0.5重量部に変更した以外は、実施例1と同様にトナーを得た。この時のトナーの体積平均粒度D<sub>50</sub>をコーンカウンターで測定したところ5.8 μm、体積平均粒度分布指標GSD<sub>50</sub>は1.50

実施例1の着色剤分散液の調製1において、極性樹脂微粒子分散液の添加量を0.47重量部から5.0重量部に変更し、着色剤量を15重量%とした以外は、実施例1と同様にトナーを得た。この時のトナーの体積平均粒度D<sub>50</sub>をコーンカウンターで測定したところ5.7 μm、体積平均粒度分布指標GSD<sub>50</sub>は1.19であった。また、体積平均粒度分布指標GSD<sub>50</sub>と数平均粒度分布指標GSD<sub>0</sub>との比(GSD<sub>0</sub>/GSD<sub>50</sub>)は1.03であった。

【0096】(実施例5)  
実施例1において、着色剤分散液を調製1から調製4で作製したものに変更した以外は実施例1と同様にトナーを得た。この時のトナーの体積平均粒度D<sub>50</sub>をコーンカウンターで測定したところ6.1 μm、体積平均粒度分布指標GSD<sub>50</sub>は1.22であった。また、体積平均粒度分布指標GSD<sub>50</sub>と数平均粒度分布指標GSD<sub>0</sub>との比(GSD<sub>0</sub>/GSD<sub>50</sub>)は0.94であった。

【0097】また、上記のルーゼックス画像解析装置で形状観察を行ったところ、粒子の形状係数SF<sub>1</sub>は130で丸みを帯びたポタト形状であることが観察された。透過型電子顕微鏡観察(SEM)のトナーの断面像によると、トナー粒子中に離型剤粒子が均一に分散されており、その算術平均中心粒径は255 nm、着色剤粒子の中心粒径は196 nmであり、着色剤粒子分散液中の分散系がほぼ維持されていた。このトナーの断面を測定したところ19mg/KHであった。

【0098】さらに、動的粘弾性測定より求めた、定着時間31 msec、定着温度150℃における緩和弾性率G'(t)が6.1×10<sup>2</sup> Paであり、緩和時間0.01秒における緩和弾性率G(t=0.01)が9.8×10<sup>3</sup> Paであり、緩和時間0.01秒における緩和弾性率G(t=0.01)と緩和時間0.1秒における緩和弾性率G(t=0.1)の比G(t)が5.0であった。トナー内部において着色剤粒子、離型剤粒子の構造が形成されていなかったことが明らかになった。このトナーの帯電性を測定したところ23℃、60%RH環境で-29 μC/g、10℃、30%RH環境で-33 μC/g、さらに、28℃、85%RH環境でも-27 μC/gと良好な帯電性を示した。

【0099】(実施例6)  
実施例1において、着色剤分散液を調製1から調製4で作製したものに変更し、その量を5重量%にした以外は、実施例1と同様にトナーを得た。この時のトナーの体積平均粒度D<sub>50</sub>をコーンカウンターで測定したところ6.5 μm、体積平均粒度分布指標GSD<sub>50</sub>は1.24であった。また、体積平均粒度分布指標GSD<sub>50</sub>と数平均粒度分布指標GSD<sub>0</sub>との比(GSD<sub>0</sub>/GSD<sub>50</sub>)は1.25であった。

【0100】また、上記のルーゼックス画像解析装置で形状観察を行ったところ、粒子の形状係数SF<sub>1</sub>は131で丸みを帯びたポタト形状であることが観察された。透過型電子顕微鏡観察(SEM)のトナーの断面像によると、トナー粒子中に離型剤粒子が均一に分散されており、その算術平均中心粒径は260 nm、着色剤粒子の中心粒径は12

【0088】さらに、動的粘弾性測定より求めた定着時間15 msec、定着温度160℃における緩和弾性率G'(t)が2.4×10<sup>3</sup> Paであり、緩和時間0.01秒における緩和弾性率G(t=0.01)が7.3×10<sup>3</sup> Paであり、緩和時間0.01秒における緩和弾性率G(t=0.01)と緩和時間0.1秒における緩和弾性率G(t=0.1)と比G(t)が13.0であり、トナー内部において着色剤粒子、離型剤粒子の構造が形成されていなかったことが明らかになった。このトナーの帯電性を測定したところ23℃、60%RH環境で-30 μC/g、10℃、30%RH環境で-31 μC/g、さらに、28℃、85%RH環境でも-28 μC/gと良好な帯電性を示した。

【0090】  
【0091】  
【0092】  
【0093】(実施例4)  
実施例1において、着色剤分散液を調製1から調製3で作製したものに変更し、着色剤量を4.5重量%とした以外は実施例1と同様にトナーを得た。この時のトナーの体積平均粒度D<sub>50</sub>をコーンカウンターで測定したところ5.9 μm、体積平均粒度分布指標GSD<sub>50</sub>は1.18であった。また、体積平均粒度分布指標GSD<sub>50</sub>と数平均粒度分布指標GSD<sub>0</sub>との比(GSD<sub>0</sub>/GSD<sub>50</sub>)は1.00であった。

【0094】また、上記のルーゼックス画像解析装置で形状観察を行ったところ、粒子の形状係数SF<sub>1</sub>は134で丸みを帯びたポタト形状であることが観察された。透過型電子顕微鏡観察(SEM)のトナーの断面像によると、トナー粒子中に離型剤粒子が均一に分散されており、その算術平均中心粒径は250 nm、着色剤粒子の中心粒径は172 nmであった。このトナーの断面を測定したところ19mg/KHであった。

【0095】さらに、動的粘弾性測定より求めた定着時間28 msec、定着温度150℃における緩和弾性率G'(t)が4.3×10<sup>2</sup> Paであり、緩和時間0.01秒における緩和弾



(15) 30

\*係例を得た。

【0136】(詳細方法)

①剥離力の測定

剥離力の測定は、A-Color935 (富士ゼロックス社製) 改造定着装置を用いて、オイルトラス定着法で被定着体の JIS S 紙上に定着を行った後、以下の手順で剥離試験を行った。

定着装置の準備

(1) A-Color935 (富士ゼロックス社製) に用いているのと同型の金属製の剥離爪 (図 1 参照) を作製し、その剥離爪の斜縁部分を切り欠き、歪みゲージ (株) 共和電業社製: KFG-1-120-C1-16) を接合した。

(2) 分銅を用いて剥離爪にかかる荷重と爪の歪みの関係を求め、換算曲線を作成した。

(3) 加熱ロールの中央部分に、図 2 のようにロールの周になつて幅 4 mm、深さ 1 mm の溝を切った。

(4) 上記のように加工した加熱ロールを A-Color935 (富士ゼロックス社製) 改造定着装置にセットし、さらにその溝中に先端部分が入り、且つ加熱ロール本体には接しないように、定着装置本体に剥離爪を固定した。(図 3 参照)

【0137】剥離力の測定

前項 (4) でセッティングした A-Color935 (富士ゼロックス社製) 改造定着装置に未定着画像を通し、その際の剥離爪の歪みを歪みゲージに接続した動き測定器 (株) 共和電業社製: DMP-711B) で読み取って、前項 (2) で作成した換算曲線より剥離力を求めた。剥離力 F の判定基準は以下のとおりである。

F ≤ 20gf : 被定着体は定着ロールから何等問題無く剥離する。

20gf < F ≤ 35gf : 剥離が可能であるが、剥離のストレスで画像むら等欠損が生ずる。

35gf < F ≤ 50gf : 剥離が不安定になり、一部定着ロールへの巻き付きが発生する。

50gf < F : 被定着体は剥離不能となり、全て定着ロールに巻き付き発生する。

50gf < F : 被定着体は剥離不能となり、全て定着ロールに巻き付き発生する。

50gf < F : 被定着体は剥離不能となり、全て定着ロールに巻き付き発生する。

50gf < F : 被定着体は剥離不能となり、全て定着ロールに巻き付き発生する。

50gf < F : 被定着体は剥離不能となり、全て定着ロールに巻き付き発生する。

50gf < F : 被定着体は剥離不能となり、全て定着ロールに巻き付き発生する。

50gf < F : 被定着体は剥離不能となり、全て定着ロールに巻き付き発生する。

50gf < F : 被定着体は剥離不能となり、全て定着ロールに巻き付き発生する。

50gf < F : 被定着体は剥離不能となり、全て定着ロールに巻き付き発生する。

50gf < F : 被定着体は剥離不能となり、全て定着ロールに巻き付き発生する。

50gf < F : 被定着体は剥離不能となり、全て定着ロールに巻き付き発生する。

50gf < F : 被定着体は剥離不能となり、全て定着ロールに巻き付き発生する。

50gf < F : 被定着体は剥離不能となり、全て定着ロールに巻き付き発生する。

50gf < F : 被定着体は剥離不能となり、全て定着ロールに巻き付き発生する。

50gf < F : 被定着体は剥離不能となり、全て定着ロールに巻き付き発生する。

50gf < F : 被定着体は剥離不能となり、全て定着ロールに巻き付き発生する。

50gf < F : 被定着体は剥離不能となり、全て定着ロールに巻き付き発生する。

50gf < F : 被定着体は剥離不能となり、全て定着ロールに巻き付き発生する。

50gf < F : 被定着体は剥離不能となり、全て定着ロールに巻き付き発生する。

50gf < F : 被定着体は剥離不能となり、全て定着ロールに巻き付き発生する。

50gf < F : 被定着体は剥離不能となり、全て定着ロールに巻き付き発生する。

50gf < F : 被定着体は剥離不能となり、全て定着ロールに巻き付き発生する。

50gf < F : 被定着体は剥離不能となり、全て定着ロールに巻き付き発生する。

50gf < F : 被定着体は剥離不能となり、全て定着ロールに巻き付き発生する。

50gf < F : 被定着体は剥離不能となり、全て定着ロールに巻き付き発生する。

50gf < F : 被定着体は剥離不能となり、全て定着ロールに巻き付き発生する。

布指痕 GSD<sub>0.1</sub> は 1.34 であった。また、半規平均粒度分布指標 GSD<sub>0.1</sub> と数平均粒度分布指標 GSD<sub>0.1</sub> との比 (GSD<sub>0.1</sub>/GSD<sub>0.1</sub>) は 1.37 であった。

【0133】また、上記のルーゼンツクス画像解析装置で形状観察を行ったところ、粒子の形状係数 SF1 は 144 で不定形であることが観察された。透過型電子顕微鏡 (TEM) のトナーの断面像によると、トナー粒子中に空隙が分散しており、その算術平均中心粒径は 100 nm、着色剤粒子の中心粒径は 178 nm であった。このトナーの酸価を測定したところ 15.5 mg KOH であった。

【0134】さらに、動的粘弾性測定より求めた定着時 30 msec、定着温度 150 °C における粘弾性率 G' (t) が 5.1 × 10<sup>3</sup> Pa であり、緩和時間 0.01 秒における緩和弾性率 G'' (t=0.01) が 7.2 × 10<sup>4</sup> Pa であり、緩和時間 0.1 秒における緩和弾性率 G' (t=0.01) と緩和時間 0.1 秒における緩和弾性率 G'' (t=0.1) との比 G' (t) は 19.2 であった。このトナーの帯電性を測定したところ 23 °C、60%RH で 17 μC/g、10 °C、30%RH で 20 μC/g、さらに、28 °C、85%RH で 11 μC/g と低い帯電性を示した。

【0135】(現象剤の観察) 実施例 1 ~ 14 及び比較例 1 ~ 5 で得たトナーを 50 g に対して、疎水性シリカ (キャボット社製、TS 720) 0.5 重量% を添加し、サンブルミルで混合して外添トナーを得た。他方、ポリメタクリレート (総研化学社製) を 1 重量% コーコートした平均粒径 50 μm のフェライトキャリアを用意し、上記の外添トナー温度が 5% になるように秤量してボールミルで 5 分間攪拌混合して実施例 1 ~ 14 及び比較例 1 ~ 5 の現\*

F ≤ 20gf : 被定着体は定着ロールから何等問題無く剥離する。

20gf < F ≤ 35gf : 剥離が可能であるが、剥離のストレスで画像むら等欠損が生ずる。

35gf < F ≤ 50gf : 剥離が不安定になり、一部定着ロールへの巻き付きが発生する。

50gf < F : 被定着体は剥離不能となり、全て定着ロールに巻き付き発生する。

50gf < F : 被定着体は剥離不能となり、全て定着ロールに巻き付き発生する。

50gf < F : 被定着体は剥離不能となり、全て定着ロールに巻き付き発生する。

50gf < F : 被定着体は剥離不能となり、全て定着ロールに巻き付き発生する。

50gf < F : 被定着体は剥離不能となり、全て定着ロールに巻き付き発生する。

50gf < F : 被定着体は剥離不能となり、全て定着ロールに巻き付き発生する。

50gf < F : 被定着体は剥離不能となり、全て定着ロールに巻き付き発生する。

50gf < F : 被定着体は剥離不能となり、全て定着ロールに巻き付き発生する。

50gf < F : 被定着体は剥離不能となり、全て定着ロールに巻き付き発生する。

50gf < F : 被定着体は剥離不能となり、全て定着ロールに巻き付き発生する。

50gf < F : 被定着体は剥離不能となり、全て定着ロールに巻き付き発生する。

50gf < F : 被定着体は剥離不能となり、全て定着ロールに巻き付き発生する。

50gf < F : 被定着体は剥離不能となり、全て定着ロールに巻き付き発生する。

50gf < F : 被定着体は剥離不能となり、全て定着ロールに巻き付き発生する。

50gf < F : 被定着体は剥離不能となり、全て定着ロールに巻き付き発生する。

50gf < F : 被定着体は剥離不能となり、全て定着ロールに巻き付き発生する。

50gf < F : 被定着体は剥離不能となり、全て定着ロールに巻き付き発生する。

50gf < F : 被定着体は剥離不能となり、全て定着ロールに巻き付き発生する。

50gf < F : 被定着体は剥離不能となり、全て定着ロールに巻き付き発生する。

50gf < F : 被定着体は剥離不能となり、全て定着ロールに巻き付き発生する。

50gf < F : 被定着体は剥離不能となり、全て定着ロールに巻き付き発生する。

50gf < F : 被定着体は剥離不能となり、全て定着ロールに巻き付き発生する。

50gf < F : 被定着体は剥離不能となり、全て定着ロールに巻き付き発生する。

50gf < F : 被定着体は剥離不能となり、全て定着ロールに巻き付き発生する。

50gf < F : 被定着体は剥離不能となり、全て定着ロールに巻き付き発生する。

50gf < F : 被定着体は剥離不能となり、全て定着ロールに巻き付き発生する。

	実施例 1	実施例 2	実施例 3
定着時間 (msec)	100	240	15
定着温度 (°C)	160	160	160
線弾性率 (Pa)	2.9 × 10 <sup>3</sup>	2.8 × 10 <sup>3</sup>	2.4 × 10 <sup>3</sup>
線弾性率 G' (t=0.01) / G'' (t=0.1)	5.1 × 10 <sup>3</sup> 17.8	5.8 × 10 <sup>3</sup> 3.2	7.3 × 10 <sup>3</sup> 13.0
トナーの酸価 (mg KOH)	18	18	49.9
離型剤の中心粒径 (nm)	200	180	240
含有量 (重量%)	10	10	10
着色剤の中心粒径 (nm)	176	175	160
含有量 (重量%)	6	6	6
トナーの D <sub>50</sub> GSD <sub>0.1</sub> GSD <sub>0.1</sub> /GSD <sub>0.1</sub>	6.2 1.20 1.10	5.7 1.19 0.99	5.7 1.19 1.03
トナーの SF1	130	140	131
け- の帯電量 (μC/g) 23 °C 65%RH 10 °C 30%RH 28 °C 85%RH	-27 -29 -24	-28 -32 -27	-30 -31 -28
剥離力 F	19	20	16
オフセット温度 (°C)	200 超	200 超	200 超
折り曲げ耐性	G1	G1	G1
画像の鮮明性	○	○	○
トナー飛散	○	○	○
カブリ	○	○	○
OH P 透過性	○	○	○
離型剤分散性	○	○	○
着色剤分散性	○	○	○
表面光沢性	○	○	○

[表 2]

[0142]

[表 1]



	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
定着時間 (sec)	28	31	60	40	48
定着温度 (°C)	150	150	150	150	150
緩和解性率 (%)	$4.3 \times 10^4$	$6.1 \times 10^4$	$8.0 \times 10^4$	$9.2 \times 10^4$	$7.8 \times 10^4$
緩和解性率 (t=0.01)	$2.2 \times 10^4$	$9.8 \times 10^3$	$3.6 \times 10^4$	$2.1 \times 10^4$	$6.3 \times 10^3$
G(t=0.01)/G(t=0.1)	6.0	5.0	4.3	1.1	3.2
トナーの粒径 (μm)	19	19	22	17	14
解型剤の中心粒径 (nm)	280	255	250	180	270
含有量 (重量%)	10	10	10	10	10
着色剤の中心粒径 (nm)	172	196	121	115	153
含有量 (重量%)	4.5	6.5	5	5	6
トナーのD <sub>50</sub>	5.9	6.1	6.5	4.1	5.8
SDr	1.18	1.22	1.24	1.23	1.23
GSDr/GSDp	1.09	0.94	1.25	1.29	0.96
トナーのSP1	134	130	131	129	130
トナーの帯電量 (μC/g)					
23°C68%RH	-28	-29	-25	-25	-28
10°C30%RH	-30	-33	-25	-25	-30
28°C85%RH	-25	-27	-22	-22	-25
剥離力F	16	18	15	18	10
オフセット温度 (°C)	200 超	200 超	200 超	200 超	200 超
折り曲げ面性	G1	G1	G1	G1	G1
画像の鮮明性	○	○	○	○	○
トナー飛散	○	○	○	○	○
カブリ	○	○	○	○	○
OHP透明性	○	○	○	○	○
解型剤分散性	○	○	○	○	○
着色剤分散性	○	○	○	○	○
表面光沢性	○	○	○	○	○

[0143]

[表3]

	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
定着時間 (sec)	35	26	45	60
定着温度 (°C)	150	160	150	160
緩和解性率 (%)	$7.2 \times 10^4$	$2.0 \times 10^4$	$1.7 \times 10^4$	$9.6 \times 10^4$
緩和解性率 (t=0.01)	$5.1 \times 10^4$	$2.4 \times 10^4$	$9.6 \times 10^3$	$6.8 \times 10^4$
G(t=0.01)/G(t=0.1)	1.3	1.1	10.1	3.4
トナーの粒径 (μm)	17	16	21	12
解型剤の中心粒径 (nm)	730	730	360	240
含有量 (重量%)	10	10	5.2	10
着色剤の中心粒径 (nm)	188	188	197	173
含有量 (重量%)	6.5	6	6.5	6.5
トナーのD <sub>50</sub>	7.4	6.2	9.0	6.1
SDr	1.22	1.21	1.24	1.21
GSDr/GSDp	1.14	0.98	0.86	1.11
トナーのSP1	118	134	137	129
トナーの帯電量 (μC/g)				
23°C68%RH	-27	-26	-26	-27
10°C30%RH	-29	-29	-28	-28
28°C85%RH	-23	-24	-25	-27
剥離力F	8	7	12	22
オフセット温度 (°C)	200 超	200 超	200 超	200 超
折り曲げ面性	G2	G2	G2	G1
画像の鮮明性	○	○	○	○
トナー飛散	○	○	○	○
カブリ	○	○	○	○
OHP透明性	○	○	○	○
解型剤分散性	○	○	○	○
着色剤分散性	○	○	○	○
表面光沢性	○	○	○	○

[0144]

[表4]

